



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>B01D 53/86, C01B 39/44</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/34901</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 15 juillet 1999 (15.07.99)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/02747 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 16 décembre 1998 (16.12.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/16803 31 décembre 1997 (31.12.97) FR <b>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> GRANDE-PAROISSE S.A. [FR/FR]; 4/8 cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). INSTITUT REGIONAL DES MATERIAUX AVANCES (IRMA) [FR/FR]; Parc Technologique de la Soye, Boîte postale 64, F-56274 Ploemeur Cedex (FR). <b>(71) Déposant (US seulement):</b> NEVEU, Geneviève (représentante légale de l'inventeur décédé) [FR/FR]; Résidence Défense 2000, F-92800 Puteaux (FR). <b>(72) Inventeur:</b> NEVEU, Bernard (décédé). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> HAMON, Christian [FR/FR]; 41, chemin de Porcé, F-44600 Saint-Nazaire (FR). MALEFANT, Karine [FR/FR]; 1, impasse de Kerzec Izel, F-56530 Queven (FR).		<b>(74) Mandataire:</b> HAÏCOUR, Philippe; Elf Atochem S.A., Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> CATALYST BASED ON FERRIERITE/IRON FOR CATALYTIC REDUCTION OF NITROUS OXIDE CONTENT IN GASES, METHOD FOR OBTAINING SAME AND APPLICATION <b>(54) Titre:</b> CATALYSEUR A BASE DE FERRIERITE/FER POUR LA REDUCTION CATALYTIQUE DE LA TENEUR DE GAZ EN PROTOXYDE D'AZOTE, SON PROCEDE D'OBTENTION ET SON APPLICATION <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a catalyst for reducing nitrous oxide content in gases operating at relatively low temperatures, whereof the activity is hardly sensitive to the presence of water vapour and highly resistant to hydrothermal degradation prepared from iron-exchanged ferrierite. The invention is useful for treating gases with low N<sub>2</sub>O content, such as gases coming from workshops making nitric acid as well as gases with high N<sub>2</sub>O content emitted during oxidation of organic compounds by nitric acid.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Un catalyseur pour la réduction de la teneur de gaz en protoxyde d'azote fonctionnant à températures relativement basses, dont l'activité est peu sensible à la présence de vapeur d'eau et résistant bien à la dégradation hydrothermique est élaboré à partir de ferrierite échangée au fer. Application au traitement des gaz à faible teneur en N<sub>2</sub>O, tels les gaz issus des ateliers de fabrication d'acide nitrique comme des gaz à forte teneur en N<sub>2</sub>O qui sont émis au cours des oxydations de composés organiques par l'acide nitrique.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

CATALYSEUR A BASE DE FERRIERITE/FER POUR LA REDUCTION CATALYTIQUE DE LA TENEUR DE GAZ EN PROTOXYDE D'AZOTE, SON PROCEDE D'OBTENTION ET SON APPLICATION

5

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention s'inscrit dans le cadre général de la réduction de la teneur en gaz à effet de serre dans les effluents gazeux d'origine industrielle rejetés à l'atmosphère. Il est question ici de l'abattement du protoxyde d'azote  $N_2O$  dans les rejets gazeux.

Pendant longtemps, on ne s'est préoccupé que du rejet des oxydes nitriques ( $NO_x$ ) qui se combinent facilement à l'eau pour former des acides nitreux ou nitrique, dont les manifestations les plus spectaculaires sont sans doute les pluies acides avec destruction subséquente des forêts et dégradation des monuments exposés, et les plus insidieuses, la contamination de l'air respirable et son incidence sur la santé publique. On a maintenant pris conscience de la contribution notable du protoxyde d'azote à l'amplification de l'effet de serre, qui risque de conduire à des modifications climatiques aux effets incontrôlés, et peut-être aussi de sa participation à la destruction de la couche d'ozone. Son élimination est ainsi devenue une préoccupation des pouvoirs publics et des industriels.

Si les sources les plus importantes de  $N_2O$  sont les océans, les terres non cultivées, l'agriculture, la combustion de la biomasse et l'utilisation des combustibles fossiles, l'industrie chimique contribue pour quelques 5 à 10 % à l'émission de ce gaz. Les ateliers d'acide nitrique, ainsi que les ateliers de synthèse organique mettant en oeuvre des procédés d'oxydation nitrique (production d'acide adipique, de glyoxal, etc.) sont à l'origine de l'essentiel des rejets de  $N_2O$  de l'industrie chimique. (voir à ce sujet Freek Kapteijn et al., Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide, dans Applied Catalysis B, Environmental 9, 1996, 25-64).

## ART ANTERIEUR

Depuis quelques années déjà la plupart des ateliers d'acide nitrique sont équipés de réacteurs dits  $\text{DÉNO}_x$ , qui fonctionnent de façon satisfaisante pour éliminer de leurs effluents les oxydes nitriques. Toutefois, le  $\text{N}_2\text{O}$ , qui est produit essentiellement lors de l'oxydation de l'ammoniac sur les toiles de platine des brûleurs, reste sensiblement constant entre la sortie des brûleurs et l'entrée du réacteur  $\text{DÉNO}_x$  et n'est pas abattu par passage des gaz à travers ce réacteur (elle est même parfois légèrement augmentée).

On a proposé pour réduire la teneur en  $\text{N}_2\text{O}$  des effluents gazeux issus des procédés d'oxydation nitrique de la chimie organique, de détruire catalytiquement le protoxyde d'azote contenu dans ces derniers sur un catalyseur mordénite / fer (EP 0625369). Mais compte tenu de la forte chute de son activité en présence de vapeur d'eau dans la plage de température 350-450°C, ce catalyseur n'est pas bien adapté au fonctionnement sur des gaz dilués et vieillit mal du fait d'une médiocre résistance hydrothermique.

Aussi s'avère-t-il pas économiquement adapté au traitement des gaz de queue des ateliers d'acide nitrique, qui répondent, en règle générale, en amont de la turbine de détente, aux caractéristiques suivantes,

- température : < 400°C,
- teneur en  $\text{N}_2\text{O}$  : entre 500 et 1500 ppmv,
- teneur en  $\text{NO}_x$  : entre 50 et 2000 ppmv,
- teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  : entre 0,5 et 5 %.

L'optimisation économique de l'abattement de  $\text{N}_2\text{O}$  tant dans les gaz émis par les ateliers organiques que les ateliers d'acide nitrique passe par le développement d'un catalyseur conservant une bonne activité de destruction de  $\text{N}_2\text{O}$  à température inférieure à 400°C en présence de  $\text{NO}_x$  et de vapeur d'eau, et qui ait une stabilité hydrothermique suffisante à 600°C pour résister aux pointes de température auxquelles il peut être soumis dans certaines circonstances de son utilisation.

## EXPOSE DE L'INVENTION

On vient de trouver une solution répondant à un tel cahier des charges avec un catalyseur constitué d'agglomérés formés de 80 à 90 % d'une ferriérite / fer titrant de 1 à 6 % de fer, et de préférence de 2 à 4 %, et de 20 à 10 % en poids d'un liant d'agglomération (pourcentages pondéraux rapportés au poids du granulé).

La ferriérite / fer est l'élément actif du catalyseur selon l'invention. La structure de son réseau cristallin est celui de la ferriérite [RN = 12173-30-7], c'est-à-dire une zéolite parcourue par deux systèmes de canaux. L'un parallèle à l'axe c de la structure, formé de canaux de section elliptique (0,43 nm X 0,55 nm) d'environ 0,18 nm<sup>2</sup> (18Å<sup>2</sup>), l'autre parallèle l'axe b et l'axe c de la structure, avec des canaux formés d'anneaux à 8 maillons, d'axes 0,34 X 0,48 nm. Il n'y a pas de canal parallèle à l'axe a. Sur ces canaux se situent des cavités approximativement sphériques, d'un diamètre approximatif de 0,7 nm, qui ne sont accessibles qu'au travers des anneaux à 8 maillons, soit via des pores de 0,43 nm X 0,55 nm ou 0,34 nm X 0,48 nm). La structure ferriéritique est parfaitement caractérisée par son diagramme de diffraction X. (pour les distances inter-réticulaires, consulter Breck "The Synthetic Zeolites", édition 1974, table 4,45, p. 358).

On obtient cette ferriérite / fer en soumettant une ferriérite commerciale, de type sodique/potassique, à échange avec une solution aqueuse d'un sel de fer de façon à obtenir la teneur souhaitée en fer. Les processus opératoires correspondants sont bien connus de l'homme du métier. On peut en particulier procéder par un ou plusieurs échanges par immersion dans une solution de sel de fer, ou par percolation sur colonne, soit de la poudre de ferriérite elle-même soit sur granulés.

Cet échange peut être effectué soit à l'aide d'une solution de sel ferrique, soit à l'aide d'une solution de sel ferreux. On utilise avec avantage le sulfate ferreux qui est

un produit à très bas prix et qui n'introduit pas de chlorures, sources de corrosion, dans la préparation.

On préfère la forme échangée au fer à partir de la forme ammonium de la ferriérite, celle qu'on obtient en soumettant une ferriérite commerciale dont la neutralité électrique du réseau cristallographique est réalisée pour l'essentiel par des ions alcalins, sodium et potassium à un échange par une solution d'un sel d'ammonium. La ferriérite /fer obtenue à partir de la forme ammonium de la ferriérite présente comme caractéristique d'avoir une très faible teneur en ions alcalins en position d'échange. C'est la faible teneur en ions potassium (inférieure à 0,5 % en poids) qui signale analytiquement cette forme préférée du catalyseur de l'invention. Les ferriérites / fer selon l'invention ne contiennent que 0,5 à 0,1% de potassium.

Les catalyseurs selon l'invention sont mis sous forme d'agglomérés, une présentation qui est nécessaire pour des raisons de minimisation de la perte de charge à leur traversée du lit de catalyseur. L'agglomération des zéolites est bien connue de l'homme du métier. On procède par empâtage de la poudre de zéolite avec un liant généralement fluidifié par l'eau, souvent constitué d'une argile à la fois suffisamment plastique pour pourvoir former l'aggloméré en bille à l'assiette, en pastilles par moulage ou en filés à la presse à filer, et durcissable par cuisson pour donner une cohésion et une dureté suffisante à l'aggloméré. Les argiles utilisées sont des kaolinites, des attapulgites, des bentonites, de l'halloysite ou des mélanges de ces argiles.

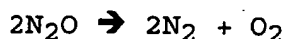
On peut aussi utiliser des liants siliceux ou alumineux. En particulier l'agglomération avec des aluminés peptisés donne des granulés très résistants, ce mode d'agglomération étant ici possible parce que la ferriérite n'est pas dégradée par l'acidité du liant.

Après agglomération, les granulés sont activés thermiquement. On entend par là qu'on les soumet à une cuisson réalisée sous air, à une température d'environ 400°C, dont le rôle est à la fois de durcir le liant, de le

déshydrater sans le dégrader hydrothermiquement, et dans le cas des ferriérites échangées à partir d'une forme ammonium, d'éliminer une grande partie des ions ammonium et de mettre la zéolite sous forme H.

5 On peut également commencer par agglomérer la ferriérite sodique/potassique, puis la durcir par calcination, et procéder aux échanges sur l'aggloméré. Après séchage, une seconde calcination permet de mettre la ferriérite / fer sous forme H si la ferriérite mise en oeuvre  
10 a été prise sous forme ammonium.

Ce catalyseur est le moyen catalytique perfectionné d'un procédé de destruction du  $N_2O$ , contenu dans un mélange gazeux, selon la réaction globale :



15 Ce procédé, qui est également l'un des objets de la présente invention, consiste à faire passer les gaz à épurer, dont la plage des concentrations en  $N_2O$  s'étend de 500 ppm à 50 %, en  $H_2O$  de 0,5 à 5 % et en  $NO$  de 50 à 2000 ppm, à travers un lit de catalyseur disposé dans un réacteur à flux  
20 axial ou radial, maintenu à une température comprise entre 350 et 600°C. Dans le traitement d'un gaz à forte teneur en  $N_2O$  et dont la température initiale est inférieure à 350°C, comme c'est en général le cas dans les procédés de synthèse organique par oxydation nitrique, l'amorçage de la réaction  
25 pourra être facilité en préchauffant, pendant la phase de démarrage, le flux gazeux ou le catalyseur par un moyen extérieur, la température du lit catalytique s'entretenant ensuite d'elle-même du fait de l'exothermicité de la réaction. Dans certaines situations, notamment dans le cas du  
30 traitement de gaz à forte concentration en  $N_2O$ , des échangeurs à chaleur ou des dispositifs de type «quench» pourront avantageusement être immergés au sein du lit catalytique pour contrôler la température de ce dernier, une partie de la chaleur pouvant éventuellement être utilisée  
35 pour préchauffer le gaz à traiter.

A l'inverse d'autres catalyseurs zéolitiques, la ferriérite / fer selon l'invention conserve une activité

notoire vis à vis du  $N_2O$  en présence d'eau. Cette activité est très fortement amplifiée en présence de  $NO$ , et c'est un facteur très favorable, parce que cette synergie se développe pour des taux de  $NO$  très faibles, de l'ordre de 50 ppm et que  
5 les gaz susceptibles d'un tel traitement contiennent pratiquement toujours de telles traces de  $NO$ .

Le procédé selon l'invention trouve son application, notamment pour le traitement des gaz de queue des ateliers d'acide nitrique, pris tant avant qu'après traitement  $DENOx$ ,  
10 gaz qui peuvent avoir des compositions comprises dans les limites suivantes,

- teneur en  $N_2O$  : entre 500 et 1500 ppmv,
- teneur en  $NOx$  : entre 50 et 2000 ppmv,
- teneur en  $H_2O$  : entre 0,5 et 3%,
- 15 - teneur en oxygène : environ 2%,

le complément étant essentiellement constitué d'azote.

Le procédé est également applicable au traitement des gaz issus d'ateliers d'oxydation organique à l'acide nitrique de la chimie organique, en particulier dans la fabrication de  
20 l'acide adipique, du glyoxal et de l'acide glyoxilique. Ce sont des gaz dont la composition approximative, avant éventuelle dilution à l'air, est la suivante

- teneur en  $N_2O$  : entre 20 et 50%
- teneur en  $NOx$  : entre 50 et 5000 ppmv,
- 25 - teneur en  $H_2O$  : entre 0,5 et 5 %,
- teneur en oxygène : entre 1 et 4 %,
- teneur en  $CO_2$  : environ 5 %,

le complément étant essentiellement composé d'azote.

### 30 EXEMPLES

Dans les exemples suivants, non limitatifs, mais destinés à mieux faire comprendre l'invention, on a suivi une même procédure de test catalytique, qui comprend la préparation de l'échantillon et le test catalytique  
35 proprement dit.



a) Préparation du catalyseur

La poudre de zéolite échangée est séchée à l'étuve à 100°C, puis mélangée à un sol de silice de 40 % en poids de SiO<sub>2</sub>, en quantité telle que la teneur en silice SiO<sub>2</sub> par rapport à l'ensemble sec SiO<sub>2</sub> + zéolite soit de 10 %. La pâte obtenue est séchée à 100°C pendant 6 heures, puis réduite en poudre au mortier. La poudre est pastillée en pastilles de 5 mm de diamètre qui sont activées au four à 400°C sous air pendant 2 heures. Après refroidissement, les pastilles sont concassées et tamisées à 0,5 - 1 mm, cette fraction constituant le catalyseur.

b) Test catalytique

Il est mené dans une unité de test à lit fixe traversé (catatest) entouré de coquilles chauffantes régulées par PID, qui porte le lit catalytique à une température inférieure d'environ 25°C à leur température de consigne. Le réacteur a un diamètre de 15 mm. Le volume de catalyseur mis en oeuvre est de 10 cm<sup>3</sup>, soit un lit de 57 mm de hauteur.

Le gaz réactionnel est préparé à partir d'air comprimé, d'azote et de gaz étalon, N<sub>2</sub>O dans N<sub>2</sub> à 2 %, NO dans N<sub>2</sub> à 2 %. la teneur en vapeur d'eau est ajustée par saturateur, selon les lois de tension de vapeur.

Les analyses du N<sub>2</sub>O sont effectuées par infrarouge, les analyses des NOx par chimiluminescence.

Les résultats sont exprimés en taux de transformation du N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>.

EXEMPLE 1 : préparation de diverses compositions ferriérite/fer

La ferriérite est fournie par TOSOH. Son rapport Si/Al est de 8,85, et ses teneurs en Na et K, sur produit sec après calcination à 1 000°C sont respectivement de 0,92 % et 4,7 %. Compte tenu de sa perte au feu à 1 000°C de 25 %, sa formule s'établit à

0,75 K, 0,25 Na, AlO<sub>2</sub>, 8,85 SiO<sub>2</sub>, 11,6 H<sub>2</sub>O

L'échange ferrique direct est réalisé comme suit.

Dans un ballon de verre de 1 litre, on met en suspension 100 g de zéolite en poudre avec 0,5 l de solution aqueuse de

chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) molaire (soit 81,1 g de  $\text{FeCl}_3$  par litre), à savoir avec un rapport volume de liquide / poids de solide sec de 5. Le système est maintenu agité à 60°C pendant 4 heures. La zéolite échangée est récupérée par  
 5 filtration sur entonnoir filtrant, lavée par percolation avec deux litres d'eau déminéralisée à température ambiante, puis séché sur plateau en étuve ventilée pendant une nuit.

Les teneurs en fer, potassium et sodium sur produit sec (1 000°C) s'établissent respectivement à 2,7 %, 2,8 % et  
 10 0,16 %. On peut faire varier ces quantités en jouant sur la température la durée des échanges et leur nombre.

Ref	T°	Temps (h)	Echanges $\text{Fe}^{3+}$	Fe %	Na %	K %
1.1	60	4	1	2,7	0,16	2,8
1.2	60	4	1	3,8	0,1	2,7
1.3	80	4	3	7,7	<0,05	0,16

Ces produits sont dénommés par la suite par  $\text{FERFe}^{3+}$ , forme Na,K.

L'échange ferrique sur ferriérite préalablement  
 15 échangée par des ions ammonium est réalisé comme suit.

Sur 100 g de la même zéolite que précédemment, on pratique un premier échange avec 0,5 litre d'une solution de nitrate d'ammonium à 800 g/l à une température de 80°C pendant 4 heures. Le produit échangé est récupéré, lavé,  
 20 séché comme précédemment. Sa teneur en sodium est inférieure à 0,1 % et sa teneur en potassium inférieure à 0,15 %.

On procède ensuite à l'échange ferrique comme précédemment, mais par deux échanges successifs. La suite des opérations est la même que dans l'exemple 1. On obtient une  
 25 ferriérite fer dont les teneurs en fer, potassium et sodium sont respectivement de 2,2 %, 0,15 % et inférieure à 0,1 %. On peut faire varier ces quantités en jouant sur la température la durée des échanges et leur nombre. On a obtenu ainsi

Ref	T°	Temps (h)	nombre d'échanges $\text{Fe}^{3+}$	Fe %	Na %	K %
2.1	60	5	1	1,26		
2.2	60	4	2	2,2	<0,05	0,15
2.3	80	4	1	3,2	<0,05	0,12
2.4	80	4	2	7	<0,05	<0,05

Ces produits sont dénommés par la suite par  $\text{FERFe}^{3+}$ ,  
forme  $\text{NH}_4$ .

**EXEMPLE 2** : pouvoir de conversion du  $\text{N}_2\text{O}$  des ferriérites/ $\text{fer}^{3+}$   
5 dans les gaz à faible teneur en  $\text{N}_2\text{O}$

L'essai est mené selon la procédure expérimentale  
exposée plus haut, sur azote enrichi de

$\text{N}_2\text{O}$  1 000 ppm

$\text{O}_2$  2 %

10 à une vitesse volumétrique horaire ou VVH de 10 000  $\text{h}^{-1}$

Le gaz peut en outre contenir ou non de l'oxyde d'azote NO ou  
de l'eau. Les conditions particulières de l'essai sont les  
suivantes

1 : 375°C, NO = 0,  $\text{H}_2\text{O}$  = 0

15 2 : 375°C, NO = 1 000 ppm,  $\text{H}_2\text{O}$  = 0

3 : 375°C, NO = 1 000 ppm,  $\text{H}_2\text{O}$  = 3 %

4 : 400°C, NO = 1 000 ppm,  $\text{H}_2\text{O}$  = 3 %

On obtient les résultats de conversion % suivants

Conversion de $\text{N}_2\text{O}$ en $\text{N}_2$ , différentes conditions						
			Conditions d'essais			
	ref.	Fe %	1	2	3	4
Forme Na,K	1.1	2,7	10 %	50 %	30 %	42 %
	1.2	3,8	14	50	20	45
	1.3	7,7	35	75	34	72
Forme H	2.1	1,26	49	88	44	72
	2.2	2,2	46	97	48	77
	2.3	3,2	24	79	35	66
	2.4	7	33	84	52	85

20 On observe une excellente activité de la ferriérite  
fer, forme H.

**EXEMPLE 3** : pouvoir de conversion du  $N_2O$  des ferriérrites/ $Fe^{2+}$  dans les gaz à faible teneur en  $N_2O$

On répète les opérations précédentes, mais au lieu de chlorure ferrique on procède à l'échange avec un sel ferreux, le sulfate ferreux  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ . Les procédures sont conduites, également en forme Na, K et en forme  $NH_4$ . On obtient ainsi les produits de la série  $FeFe^{2+}$ , forme Na, K :

Ref	T°	Temps (h)	nombre d'échanges $Fe^{3+}$	Fe %	Na %	K %
3.1.1	80	4	1	1,8	0,25	3,2
3.1.2	80	4	3	4,1	0,2	1,8

10 et les produits de la série  $FeFe^{2+}$ , forme  $NH_4$

Ref	T°	Temps (h)	nombre d'échanges $Fe^{3+}$	Fe %	Na %	K %
3.2.1	80	4	1	1,7	<0,05	0,15
3.2.2	80	4	3	5,46	<0,05	0,15

Les résultats du test catalytique sont les suivants, les conditions étant celles de l'exemple précédent :

15

Conversion de $N_2O$ en $N_2$						
			Conditions d'essais			
	ref.	Fe %	1	2	3	4
Forme Na, K	3.1.1	1,8	12 %	90 %	22 %	43 %
Forme H	3.2.1	1,7	31	93	48	78
	3.2.2	5,46	29	98	50	78

On observe une excellente activité de la ferriérite fer, forme H. Il n'y a pas de différence sensible entre les séries ferrique et ferreuse.

**EXEMPLE III** : conversion du  $N_2O$  - comparaison de diverses zéolites / fer

On effectue maintenant une comparaison entre diverses zéolites fer, toutes échangées dans leur forme  $NH_4$  à partir de sulfate ferreux et une ferriérite /  $fer^{2+}$ , à des titres en fer voisin de 2 %. La zéolite Y est une Y de rapport  $Si/Al = 20$ , et titre après échange, 1,8 % de fer et < 0,1 % de sodium; la pentasil a un  $Si/Al$  de 13,5, et titre après échange, 1,6 % de fer et < 0,05 % de sodium; la bêta a un  $Si/Al$  de 12,5, et titre après échange, 1,9 % de fer et < 0,05 % de sodium; La mordénite a un  $Si/Al$  de 5,5, et titre après échange, 1,9 % de fer et < 0,05 % de sodium. La ferriérite est la ferriérite de référence 2.2 de l'exemple 2.

Conversion de $N_2O$					
Zéolite	Fer %	Conditions d'essais			
		1	2	3	4
Y	1,8	28	45	22	38
Pentasil	1,6	7	62	14	30
Bêta	1,9	47	98	21	44
Mordénite	2,4	8	91	22	42
Ferriérite	2,2	46	97	48	77

On constate que seule la ferriérite conserve une activité notable de conversion de  $N_2O$  en présence de vapeur d'eau.

**EXEMPLE IV** : activités comparatives d'une mordénite/fer et d'une ferriérite/fer dans des gaz à forte teneur en  $N_2O$

On compare la réduction de la teneur en  $N_2O$  obtenue sur la mordénite/fer précédente à 2,4 % de fer et deux ferriérites, l'une à 1,46 % de fer, l'autre à 3,37 % de fer.

Les conditions de l'essai sont

$N_2O$       5 %  
 $O_2$         5 %  
 VVH        10 000  $h^{-1}$

- 5 : 325°C, NO = 0  
 6 : 325°C, NO = 1 000 ppm  
 7 : 375°C, NO = 0  
 8 : 375°C, NO = 1 000 ppm  
 5 9 : 425°C, NO = 0  
 10.: 425°C, NO = 1 000 ppm  
 11 : 475°C, NO = 0  
 12.: 475°C, NO = 1 000 ppm

On relève les taux de décomposition ci-après

10

Conversion de N <sub>2</sub> O en N <sub>2</sub>									
	Fe %	Conditions d'essais							
		5	6	7	8	9	10	11	12
Mordénite fer	2,4	0,1	0	0,8	14,3	6,8	21,6	35,2	65,8
Ferriérite fer	1,46	1,6	1,2	5,3	11,6	12,3	36,7	42,1	8,7
Ferriérite fer	3,37	0,8	3,2	1,1	13,2	5	93,4	49,3	99,9

Ces résultats affichent un niveau de conversion de N<sub>2</sub>O plus élevé avec la ferriérite.

#### EXEMPLE V : vieillissement

- 15 On rapporte ici le résultat d'un essai de stabilité hydrothermique comparée entre une mordénite/fer de rapport Si/Al = 5,5, forme H, échangée au fer au niveau de 2,4 % en poids et une ferriérite/fer selon l'invention, une forme H, échangée au fer au niveau de 2,2 % (référence 2.2 de  
 20 l'exemple 1).

Le vieillissement a été opéré par exposition des catalyseurs à un mélange air/vapeur d'eau en lit séché à 650°C pendant 3 heures. L'air est saturé en vapeur d'eau à 90°C.

Les deux catalyseurs sont testés comme précédemment en conversion de  $N_2O$ , les conditions opératoires étant

$N_2O$  1 000 ppm

$NO$  1 000 ppm

5  $O_2$  10 %

Température :  $375^\circ C$

VVH 10 000  $h^{-1}$

13. :  $H_2O = 0$

14. :  $H_2O = 3 \%$

10 On obtient

Conversion de $N_2O$ en $N_2$			
		Conditions d'essais	
		13	14
Mordénite	Avant vieillissement	91	22
Mordénite	Après vieillissement	32	10
Ferriérite	Avant vieillissement	88	40
Ferriérite	Après vieillissement	83	39

résultats qui confirment la remarquable stabilité de la ferriérite / fer à la vapeur d'eau.

15 EXEMPLE VI : granulés à liant alumineux

Dans un premier temps, on forme des extrudés à 20 % de liant alumineux comme suit. On utilise pour la fabrication du catalyseur aggloméré une alumine de Type NG fournie par la société CONDEA. Dans un premier temps, on procède à sa  
 20 peptisation, en introduisant dans un malaxeur en continu l'alumine à raison de 15 kg/h et de l'acide nitrique à 5 % en poids avec un débit de 0,16 l/min. On mélange 5 kg du gel d'alumine peptisée ainsi obtenue avec 10 kg de ferriérite en poudre, sous forme Na,K telle que fournie par TOSOH (voir  
 25 exemple 1) dans un mélangeur de poudre classique. Le mélange

résultant alimente un malaxeur extrudeur en même temps qu'e 3 litres d'eau. L'extrudeur est un appareil de type REDCO de la société AOUSTIN, d'un diamètre de 5 cm, équipé en sortie d'une filière formant des extrudés d'un diamètre de 3,8 mm  
 5 qu'on sectionne en éléments de 5 à 10 mm de longueur. Les extrudés sont ensuite passés au four à moufle sous balayage d'air, en épaisseur d'environ 15 mm, à 100°C pendant 4 heures, puis à 450°C pendant 3 heures pour leur conférer une résistance mécanique suffisante.

10 On introduit maintenant 200g de ces extrudés de ferriérite dans un panier en inox pour les tremper dans un litre d'une solution de nitrate d'ammonium à 800 g/l à la température de 80°C pendant 3 heures, puis les laver par trempages successifs (3) dans 1 litre d'eau déminéralisée,  
 15 puis les sécher à 100°C.

Leur teneur en sodium et potassium sur produit sec (1000°C) est de 0,1 % (Na) et 0,15 % (K).

On procède alors à l'échange au fer selon le même principe avec 1 litre de solution de sulfate de fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) à  
 20 280 g/l en  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 80°C pendant 3 heures, suivi d'un lavage par trempages successifs dans 1 litre d'eau déminéralisée, et d'un séchage. La teneur en fer sur produit sec (1000°C) est de 1,6 %.

Le catalyseur ainsi préparé est soumis au test  
 25 catalytique décrit plus haut dans un réacteur de 25 mm de diamètre. Le volume de catalyseur est de 25 cm<sup>3</sup>, soit une hauteur de 5 cm environ. Le test catalytique est appliqué dans les conditions 1 à 4 de l'exemple 2.

On obtient :

30

Conversion de $\text{N}_2\text{O}$ en $\text{N}_2$				
Catalyseur	Conditions d'essais			
	1	2	3	4
Granulés alumineux	30 %	89 %	43 %	72 %

qui sont des résultats très comparables à ceux de l'exemple 2.1



REVENDICATIONS

1 - Composition zéolitique dite ferriérite / fer, constituée d'une ferriérite titrant de 1 à 6 % de fer, et de  
5 préférence de 2 à 4 % (pourcentages pondéraux).

2. - Ferriérite / fer selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au titre d'ions en position d'échange, de 0,5 à 0,1 % de potassium.

3. - Catalyseur de conversion de  $N_2O$  constitué  
10 d'agglomérés de

- 80 à 90 % de ferriérite selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2 et

- 20 à 10 % d'un liant d'agglomération argileux, siliceux ou alumineux.

15 4. - Procédé pour la réduction de la teneur en protoxyde d'azote dans des gaz dont la teneur en  $N_2O$  s'étend de 500 ppm à 50 %, en  $H_2O$  de 0,5 à 5 % et en  $NO$  de 50 à 2000 ppm, qui consiste à faire passer lesdits gaz à travers un lit de catalyseur porté à 350/600°C, le catalyseur étant  
20 un aggloméré tel que décrit dans la revendication 3.

5. - Application du procédé selon la revendication 4 au traitement des gaz générés par les installations de production d'acide nitrique gaz qui contiennent

$N_2O$  : entre 500 et 1500 ppmv,

25  $NOx$  : entre 50 et 2000 ppmv,

$H_2O$  : entre 0,5 et 5 %,

Oxygène : environ 2%,

le complément étant essentiellement constitué d'azote.

6. - Application du procédé selon la revendication 4  
30 au traitement des gaz générés par les installations de production de corps organiques par oxydation nitrique, gaz qui, avant éventuelle dilution à l'air, contiennent

$N_2O$  : entre 20 et 50%

$NOx$  : entre 50 et 5000 ppmv,

35  $H_2O$  : entre 0,5 et 5 %,

Oxygène : entre 1 et 4 %,

$CO_2$  : environ 5 %,

le complément étant essentiellement composé d'azote.

7. - Procédé de préparation d'un catalyseur de conversion de  $N_2O$  tel que décrit dans la revendication 3, comprenant les étapes suivantes :

on agglomère une poudre de ferriérite, avec un  
5 liant pris dans le groupe des liants argileux, siliceux ou alumineux,

on forme la pâte correspondante en extrudés, filés, à raison de 80 à 90% de ferriérite et 20 à 10 % de liant, comptés en poids % de matière sèche,

10 on calcine les agglomérés à une température d'environ 400°C,

on échange au moins une fois avec une solution aqueuse de sel de fer de façon à ce que la ferriérite échangée titre de 1 à 6 % de fer, et de préférence de 2 à 4 %  
15 (pourcentages pondéraux),

on sèche l'aggloméré échangé.

8. - Procédé de préparation d'un catalyseur de conversion de  $N_2O$  tel que décrit dans la revendication 3, comprenant les étapes suivantes :

20 on échange une poudre de ferriérite, au moins une fois avec une solution aqueuse de sel de fer de façon à ce que la ferriérite échangée titre de 1 à 6 % de fer, et de préférence de 2 à 4 % (pourcentages pondéraux),

on agglomère la poudre de ferriérite échangée avec  
25 un liant pris dans le groupe des liants argileux, siliceux ou alumineux,

on forme la pâte correspondante en extrudés, filés, à raison de 80 à 90% de ferriérite et 20 à 10 % de liant, comptés en poids % de matière sèche,

30 on sèche l'aggloméré échangé et on le calcine éventuellement à une température d'environ 400°C.

9. - Procédé selon les revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le liant d'agglomération est une argile prise seule ou en mélange dans le groupe constitué par la  
35 kaolinite, l'attapulгите, la bentonite et l'halloysite.

10. - Procédé selon les revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le liant d'agglomération est une alumine peptisée.
11. - Procédé selon les revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le sel de fer utilisé est un sel ferreux.
12. - Procédé selon les revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le sel de fer utilisé est un sel ferrique.
- 10 13. - Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'avant d'être agglomérée, la poudre de ferriérite est préalablement soumise à un ou plusieurs échanges avec une solution aqueuse d'un sel d'ammonium.
- 15 14. - Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 7 ou 9 à 12, caractérisé en ce qu'avant d'être échangés avec une solution de sel de fer, les agglomérés sont soumis à un ou plusieurs échanges avec une solution aqueuse d'un sel d'ammonium.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int l tional Application No

PCT/FR 98/02747

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B01D53/86 C01B39/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 012 473 A (SHELL INT RESEARCH) 25 June 1980 see claim 1	1
A	EP 0 625 369 A (GRANDE PAROISSE SA) 23 November 1994 cited in the application see claim 1	4
A	DE 44 13 404 A (DEGUSSA) 19 October 1995 see claims 1-3	4
A	WO 94 27709 A (ENGELHARD CORP) 8 December 1994 see claims 1,8	4
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 1999

Date of mailing of the international search report

12/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: lonal Application No

PCT/FR 98/02747

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9735  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E36, AN 97-383857  XP002077714  &amp; RU 2 071 817 C (AS SIBE CATALYSIS INST)  , 20 January 1997  see abstract</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0012473 A	25-06-1980	NL 7812162 A	17-06-1980
		AU 527137 B	17-02-1983
		AU 5372979 A	19-06-1980
		CA 1141740 A	22-02-1983
		JP 1503889 C	28-06-1989
		JP 55085415 A	27-06-1980
		JP 63053126 B	21-10-1988
		US 4251499 A	17-02-1981
EP 0625369 A	23-11-1994	FR 2705036 A	18-11-1994
		AT 149872 T	15-03-1997
		CA 2123265 A	11-11-1994
		DE 69401983 D	17-04-1997
		DE 69401983 T	14-08-1997
		JP 2610009 B	14-05-1997
		JP 7068131 A	14-03-1995
		US 5582810 A	10-12-1996
		ZA 9403214 A	18-01-1995
DE 4413404 A	19-10-1995	NONE	
WO 9427709 A	08-12-1994	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di de Internationale No  
PCT/FR 98/02747

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B01D53/86 C01B39/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 012 473 A (SHELL INT RESEARCH) 25 juin 1980 voir revendication 1	1
A	EP 0 625 369 A (GRANDE PAROISSE SA) 23 novembre 1994 cité dans la demande voir revendication 1	4
A	DE 44 13 404 A (DEGUSSA) 19 octobre 1995 voir revendications 1-3	4
A	WO 94 27709 A (ENGELHARD CORP) 8 décembre 1994 voir revendications 1,8	4
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clement, J-P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Je Internationale No

PCT/FR 98/02747

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 9735            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E36, AN 97-383857            XP002077714            &amp; RU 2 071 817 C (AS SIBE CATALYSIS INST)            , 20 janvier 1997            voir abrégé         </p>	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dr de Internationale No

PCT/FR 98/02747

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0012473 A	25-06-1980	NL 7812162 A	17-06-1980
		AU 527137 B	17-02-1983
		AU 5372979 A	19-06-1980
		CA 1141740 A	22-02-1983
		JP 1503889 C	28-06-1989
		JP 55085415 A	27-06-1980
		JP 63053126 B	21-10-1988
		US 4251499 A	17-02-1981
EP 0625369 A	23-11-1994	FR 2705036 A	18-11-1994
		AT 149872 T	15-03-1997
		CA 2123265 A	11-11-1994
		DE 69401983 D	17-04-1997
		DE 69401983 T	14-08-1997
		JP 2610009 B	14-05-1997
		JP 7068131 A	14-03-1995
		US 5582810 A	10-12-1996
		ZA 9403214 A	18-01-1995
DE 4413404 A	19-10-1995	AUCUN	
WO 9427709 A	08-12-1994	AUCUN	